第 20 講　窒素を含む芳香族化合物
PART1　アニリン

目標　・アニリンの性質と反応を，しっかりと押さえよう！

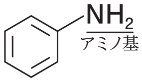
Chapter1　アニリンの基本事項

要点

アニリンの基本事項

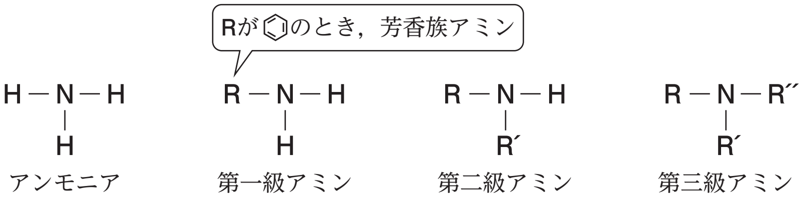
　ベンゼン環にアミノ基が直結している化合物を芳香族アミンといい，代表的な芳香族アミンが，アニリンである。

　アニリンはアミンなので，塩基性である。

◆ 芳香族アミン（  ） 重要

ベンゼン環にアミノ基が直結している化合物を，総称して「芳香族アミン」という。

アミンとは，アンモニアの H 原子がアルキル基で置き換わったものである。

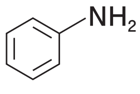


芳香族アミンは，アンモニア同様 H^+ を受け入れることができるため，塩基性を示す。

◆ 代表的な化合物 重要

芳香族アミンの代表的な化合物は，右のアニリンである。

以下，アニリンについて考えていく。



アニリン

まとめ

　芳香族アミンは，（　　　　　）性である。ベンゼン環にアミノ基のみが結合している物質の化合物名は，（　　　　　　　）という。

Chapter2　アニリンの酸化

要点

アニリンの酸化

・アニリンは，酸化されやすい。

・加えた酸化剤に対してどのような現象が見られるかが重要である。

◆ アニリンの酸化　重要

アニリンは，無色・油状の物質。酸化されやすい。

(1)　空気中 (O_2) → **赤褐色に変化**

空気中では徐々に酸化され，赤褐色に変化する

(2)　さらし粉 (ClO^-) → **赤紫色に変化＜アニリンの検出法＞**

(3)　二クロム酸カリウム ($Cr_2O_7{}^{2-}$) → **黒色沈殿(アニリンブラック)**

十分に酸化すると黒色沈殿が生じる。

これは，黒色の染料や顔料として利用されている。

まとめ

・アニリンにさらし粉水溶液を加えると，(　　　　　)色に呈色する。

・二クロム酸カリウムを加えると，(　　　　　　　　　　)とよばれる黒色沈殿に変化する。

Chapter3　アミド化

要点

アミド化

カルボン酸(または酸無水物)と反応し，アミドが生成する。

◆ アミド化 重要

カルボン酸(または酸無水物)と反応し，$-NH-CO-$結合をもつアミドが生成する。

例

アセトアニリド

上の例のように，アニリンと酢酸(無水酢酸)から生じるアミドを，アセトアニリドという。

まとめ

アニリンと酢酸から生じるアミドを，（　　　　　　　　　　）という。

Chapter4　ジアゾ化・カップリング（ジアゾカップリング）

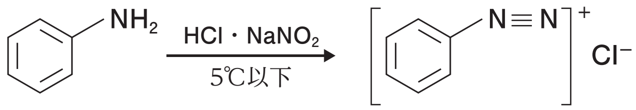
要点

ジアゾ化・カップリング（ジアゾカップリング）

ジアゾ化もカップリング（ジアゾカップリング）も，5℃以下に冷却しながらおこなう。

◆ ジアゾ化 重要

冷却しながら，アニリンに塩酸と亜硝酸ナトリウムを加えて反応させると，塩化ベンゼンジアゾニウムが生成する。



塩化ベンゼンジアゾニウム

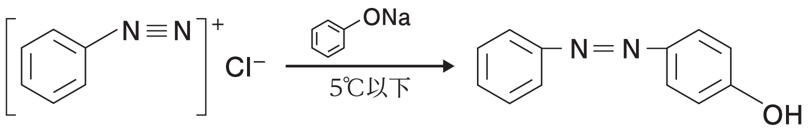
このように，アミノ基をもつ化合物からジアゾニウム塩を得る反応を，**ジアゾ化**という。

アニリンのジアゾ化は，5℃以上だと塩化ベンゼンジアゾニウムがフェノールに変化してしまう(→第 19 講 PART 2)ため，冷却しながらおこなう。

◆ カップリング（ジアゾカップリング） 重要

※本講義では，「カップリング」というとき，「ジアゾカップリング」をさしている。

冷却しながら塩化ベンゼンジアゾニウムとナトリウムフェノキシドを反応させると，*p*-フェニルアゾフェノール(*p*-ヒドロキシアゾベンゼン)が生成する。



p-フェニルアゾフェノール
(*p*- ヒドロキシアゾベンゼン)

アニリンのジアゾ化同様，5℃以上だと塩化ベンゼンジアゾニウムがフェノールに変化してしまうため，冷却しながらおこなう。

また, カップリング（ジアゾカップリング）により生じる−N＝N−をアゾ基, アゾ基をもつ化合物をアゾ化合物という。アゾ化合物の多くは染料として利用され，アゾ染料とよばれている。

まとめ

塩化ベンゼンジアゾニウムは，5℃以上で（　　　　　　　）に変化してしまうため，ジアゾ化とカップリング（ジアゾカップリング）は冷却しながらおこなう。

Chapter5　アニリンの製法

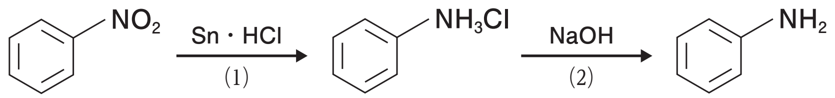
要点

アニリンの製法

ニトロベンゼンを還元する。

◆ アニリンの製法 重要

ニトロベンゼンを還元すると，アニリンが得られる。



(1)　スズ Sn(還元剤)と塩酸(酸性条件)を用いて，ニトロベンゼンを還元する

→ 生成するアニリンは，塩酸と中和反応を起こし，アニリン塩酸塩に変化する

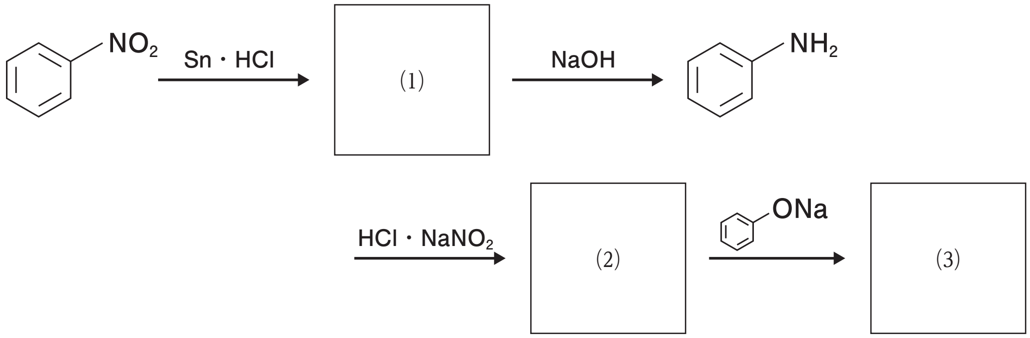
(2)　NaOH を加えて，アニリンを遊離させる(弱塩基遊離反応)

まとめ

アニリンは，ニトロベンゼンを（　　　　　）してつくる。

Chapter6　演習問題

問　アニリンに関する次の(1)~(3)に当てはまる化合物を，構造式で表せ。



< Note >

第 20 講　PART1　確認問題

問 1　アニリンは芳香族アミンの 1 種であり，（　ア　）を示す。アニリンは酸化されやすく，二クロム酸カリウムを加えると黒色沈殿(アニリンブラック)に変化し，さらし粉水溶液を加えると（　イ　）に呈色する。また，アニリンと（　ウ　）から生じるアミドを，アセトアニリドという。

(1)　文中の（　ア　）に当てはまる語句として最も適当なものを，次の①～③のうちから一つ選べ。

①　酸性　　②　中性
③　塩基性

(2)　文中の（　イ　）に当てはまる語句として最も適当なものを，次の①～④のうちから一つ選べ。

①　白色　　②　赤紫色
③　黒色　　④　黄色

(3)　文中の（　ウ　）に当てはまる語句として最も適当なものを，次の①～④のうちから一つ選べ。

①　ギ酸　　②　酢酸
③　安息香酸　　④　サリチル酸

問2　アニリンに塩酸と（　ア　）を加えて反応させると，塩化ベンゼンジアゾニウムが生成する。塩化ベンゼンジアゾニウムは（　イ　）℃以上だとフェノールに変化してしまうため，この反応は冷却しながらおこなう。塩化ベンゼンジアゾニウムを冷却しながら（　ウ　）と反応させると，*p*-フェニルアゾフェノール（*p*-ヒドロキシアゾベンゼン）が生成する。

(1)　文中の（　ア　）に当てはまる語句として最も適当なものを，次の①～④のうちから一つ選べ。

①　硫酸ナトリウム　　②　亜硫酸ナトリウム
③　硝酸ナトリウム　　④　亜硝酸ナトリウム

(2)　文中の（　イ　）に当てはまる数として最も適当なものを，次の①～④のうちから一つ選べ。

①　−10　　②　−5
③　0　　④　5

(3)　文中の（　ウ　）に当てはまる語句として最も適当なものを，次の①～④のうちから一つ選べ。

①　エタノール　　②　ナトリウムエトキシド
③　フェノール　　④　ナトリウムフェノキシド

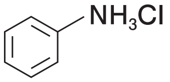
(4)　アニリンは何を還元することで得られるか。最も適当なものを，次の①～④のうちから一つ選べ。

①　ベンゼン　　②　クロロベンゼン
③　ニトロベンゼン　　④　安息香酸

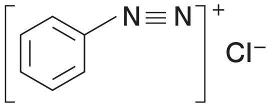
第 20 講　窒素を含む芳香族化合物

PART1　アニリン

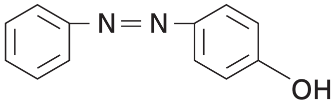
問　(1)



(2)



(3)



第 20 講　PART1　確認問題　解答

問 1

(1)　③

解説：

アニリンは芳香族アミンなので，塩基性を示す。

(2)　②

解説：

アニリンにさらし粉水溶液を加えると，赤紫色に呈色する。

(3)　②

解説：

アニリンと酢酸から生じるアミドを，アセトアニリドという。

問 2

(1)　④

解説：

アニリンに塩酸と亜硝酸ナトリウムを加えて反応させると，塩化ベンゼンジアゾニウムが生成する(ジアゾ化)。

(2)　④

解説：

塩化ベンゼンジアゾニウムは 5℃以上だとフェノールに変化してしまうため，ジアゾ化とカップリング(ジアゾカップリング)は冷却しながらおこなう。

⑶　④

解説：

冷却しながら塩化ベンゼンジアゾニウムとナトリウムフェノキシドを反応させると，*p*-フェニルアゾフェノール(*p*-ヒドロキシアゾベンゼン)が生成する(ジアゾカップリング)。

⑷　③

解説：

アニリンは，ニトロベンゼンを還元してつくる。